

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-518579

(P2002-518579A)

(43) 公表日 平成14年6月25日 (2002. 6. 25)

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード (参考)

C 0 9 J 11/04

C 0 9 J 11/04

4 J 0 4 0

4/00

4/00

163/00

163/00

167/02

167/02

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 44 頁)

(21) 出願番号 特願2000-555989 (P2000-555989)
(86) (22) 出願日 平成10年6月22日 (1998. 6. 22)
(85) 翻訳文提出日 平成12年12月22日 (2000. 12. 22)
(86) 国際出願番号 P C T / U S 9 8 / 1 2 1 8 0
(87) 国際公開番号 W O 9 9 / 6 7 3 4 3
(87) 国際公開日 平成11年12月29日 (1999. 12. 29)

(71) 出願人 ミネソタ マイニング アンド マニュフ
ァクチャリング カンパニー
アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-1000,
セント ポール, スリーエム センター
(72) 発明者 ファイヒットマイアー, ゲオルク
ドイツ連邦共和国, デー-41569 ロンメ
ルスキルヘン, ネルケンベーク 4
(72) 発明者 ウィレット, ベギー エス.
アメリカ合衆国, ミネソタ 55082, ステ
イルウォーター, ワンハンドレッドフィフ
ティーンズ ストリート ノース 11625
(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱硬化性接着剤

(57) 【要約】

本発明は、熱硬化性重合体成分、熱成形性重合体成分、
熱硬化性重合体成分を硬化するための有効量の熱活性化
性および/または光活性化性の硬化系、および一種以上
の A l、M g および/または Z r の水酸化物および/ま
たはヒドロキシオキシサイドを熱硬化性接着剤の量に基づ
き 0. 5 ~ 2 0 重量% 含有する、熱硬化性接着剤に關す
る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱硬化性重合体成分、熱成形性重合体成分、熱硬化性重合体成分を硬化するための有効量の熱活性化性および／または光活性化性の硬化系、および一種以上のAl、Mgおよび／またはZrの水酸化物および／またはヒドロキシオキサイドを熱硬化性接着剤の質量に基づき0.5～20重量%含有する、熱硬化性接着剤。

【請求項2】 請求項1に記載の熱硬化性感圧接着剤。

【請求項3】 前記熱成形性重合体成分が一種以上のポリアクリレートおよび／またはポリエステルを含有する、請求項1～2のいずれかに記載の熱硬化性接着剤。

【請求項4】 前記熱硬化性重合体成分が一種以上のエポキシ樹脂および／またはエポキシモノマーあるいはオリゴマーを含有する、請求項1～3のいずれかに記載の熱硬化性接着剤。

【請求項5】 (i) 少なくとも一種の非第三アルコールのアクリル酸エステル、および少なくとも一種の強化性、共重合性の単量体を含有する、光重合性の、部分的に予備重合されていてよい、混合物約25～60重量%と、

(ii) 光重合性基を含有しない一種以上のエポキシ樹脂および／またはエポキシモノマーあるいはオリゴマー約8～60重量%と、

(iii) ポリ酢酸ビニル、ポリ(エチレン酢酸ビニル)、ポリアセタール、ポリエステルおよび／またはポリ(カプロラクトン)を含む群から選択される一種以上の追加の熱成形性重合体0～約15重量%と、

(iv) エポキシ成分(ii)のための熱活性化性硬化系約0.1～10重量%と、

(v) アクリレート成分(i)のための光開始剤約0.005～3重量%と、

(vi) 一種以上のAl、Mgおよび／またはZrの水酸化物および／またはヒドロキシオキサイド約0.1～20重量%(上記すべての重量パーセントは熱硬化性接着剤の質量に基づく)と、

を含有する前駆体の光重合によって得ることができる、請求項1～4のいずれかに記載の熱硬化性接着剤。

【請求項6】 前記アクリレート成分(i)がさらに少なくとも一種のヒドロキシ置換された非第三アルコールのアクリルエステルを含有する、請求項5に記載の熱硬化性接着剤。

【請求項7】 (i) 一種以上のポリエステル約2～80重量%と、
(ii) 一種以上のエポキシ樹脂および/またはエポキシモノマーあるいはオリゴマー約5～80重量%と、
(iii) ポリアクリレート、ポリ酢酸ビニル、ポリ(エチレン酢酸ビニル)、ポリアセタールおよび/または、ポリ(カプロラクトン)を含む群から選択される1種以上の追加の熱成形可能な重合体0～15重量%と、
(iv) 前記エポキシ成分(ii)のための有効量の一種以上の熱活性化性および/または光活性化性硬化系と、
(v) 一種以上のAl、Mgおよび/またはZrの水酸化物および/またはヒドロキシオキシド約0.1～20重量%(上記の重量パーセントはすべて熱硬化性接着剤の質量に基づく)と、
を含有する混合物の押し出しによって得ることができる熱硬化性接着剤であって、エポキシ成分(ii)の硬化反応開始温度が押し出し温度より高い、請求項1～6のいずれかに記載の熱硬化性接着剤。

【請求項8】 請求項1～7のいずれかに記載の熱硬化性接着剤の層を少なくとも一層含有し、かかる層が少なくとも一つの露出表面を持ち、所望により裏打ち層を備える、熱硬化性接着テープ。

【請求項9】 請求項1～7のいずれかに記載の前記熱硬化性接着剤のメルトシーリングあるいは接着用途への使用。

【請求項10】 (i) エポキシ樹脂、エポキシモノマーおよびエポキシオリゴマーからなる群から選択される熱硬化性ポリマーと、
(ii) ポリアクリレートホモポリマーおよびコポリマーから選択される熱成形性ポリマーと、
(iii) 熱硬化性ポリマー用の有効量の硬化剤と、
(iv) 水酸化アルミニウムおよびアルミニウムヒドロキシオキシドからなる群から選択される金属水酸化物を0.1～20重量%含有する、熱硬化性接着剤

(4)

特表2002-518579

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の分野

本発明は、熱硬化性重合体成分、熱成形可能な重合体成分および熱硬化性重合体成分を硬化するための有効量の熱活性化性および／または光活性化性の硬化系を含有する熱硬化性接着剤に関する。本発明はさらに少なくとも1つの露出面を持つ、少なくとも1層の熱硬化性接着剤層を含有する熱硬化性接着テープに関する。

【0002】

発明の背景

本質的に

(a) 非第三アルコールのアクリルエステルと適度な極性を持つ共重合性単量体を含有する光重合性モノマーあるいはプレポリマーシロップ約30～約80重量パーセントと、

(b) 光重合性基を含有しないエポキシ樹脂あるいはエポキシ樹脂混合物約20～約60重量パーセントと、

(c) エポキシ樹脂のための熱活性化性硬化剤約0.5～約10重量パーセントと、

(d) 光開始剤約0.01%～約5%と、および

(e) 光架橋剤0%～約5%、

から成る前駆体の光重合生成物である熱硬化性接着剤が、米国特許第5,086,088号に記載されている。熱硬化性感圧性接着テープは、例えば、シリコーンリリースライナーのような柔軟なキャリアウェブ上に米国特許第5,086,088号の前駆体を塗布し、ついでUVを照射することによって得ることができる。このようにして得た熱硬化性接着テープは、例えば、170℃の温度にさらすことにより架橋できる。

【0003】

欧州特許EP0,620,259号は、例えば、熱硬化性エポキシ成分、熱可塑性ポリエステル成分、このエポキシ成分をカチオン的に硬化するための光開始

剤、さらに任意成分としてのヒドロキシル基含有物質を含有する、粘着性を持つ、あるいは持たない熱硬化性ホットメルト組成物、およびホットメルトテープを開示している。

【0004】

それらの融解流れ挙動に応じて、熱硬化性接着テープは通常それぞれ、主に接着に、あるいはメルトシール用に使用されている。熱硬化性接着テープは、例えば、ガラスあるいは被覆してあってもしてなくてもよい金属基材のような2枚の基材の間にこのようなテープをはさみ込み、ついでこの熱硬化性接着テープを熱硬化することによって組立品を作ることができる。熱硬化性メルトシール接着テープは金属継ぎ目のシールのために、あるいは例えば下塗された、あるいはされていない、また被覆されていてもいなくても良い金属部分あるいは接合部に、このような金属部分によって形成された接合部をシールするための保護および/または構造的な特徴を設けるためにしばしば用いられている。熱硬化性メルトフロー性接着テープは、例えば自動車産業で用いられるが、ここでは自動車の金属接合部に塗布され、それから例えば、次の塗装サイクル中に熱硬化されて塗装される。熱硬化性メルトフロー性接着剤は例えばWO 94/21, 741に記載されている。

【0005】

熱硬化させた接着テープにより接着された組立品、および熱硬化させたメルトシールテープでシールおよび被覆された接合部はしばしば高オーバーラップせん断強さあるいは高衝撃強さなどの望ましい機械的特性を特徴とする。しかしながら、従来技術の熱硬化させた接着テープ、あるいはメルトシールテープの様々な表面、とりわけ、その下塗りされた、あるいは下塗りされていない、あるいは被覆されているあるいはされていない金属面に対する90度引き剥がし接着力は、それぞれすべての実用的な要求を満たすには低すぎるということがわかっている。さらに例えば、従来の熱硬化性メルトシールテープを、自動車の車体の下塗りされた、あるいは下塗りされていない金属部品により形成された接合部に貼り付けて、熱硬化性および塗装を行うと、得られた、塗装され硬化されたシーラーテープはしばしば不十分な耐久度を示す傾向があり、その結果得られるメルトシール部分の

塗料層に割れが生じ、とりわけ熱硬化メルトシールテープのエッジにおいて割れが生じる。

【0006】

したがって、熱硬化した接着剤あるいはメルトシール接着剤材料の90度引き剥がし接着力を、熱硬化した接着剤あるいは対応する熱硬化性接着剤それぞれの例えば、対応する熱硬化性接着剤の90度引き剥がし接着力、引張強さあるいはオーバーラップ剪断強さ、および熱硬化した接着剤のオーバーラップ剪断強さあるいは熱膨張係数などの他の性質を、さまざまな用途に適応できないレベルにまで悪化させることなく、改善する必要性があった。さらに、金属の継ぎ目あるいは金属部品の接合部に塗布され、熱硬化と塗装が行われると、耐久性のあるシーリングが形成され、とりわけ塗料層あるいはメルトシール層の端部において割れを生じない、あるいは割れがごくわずかであり実際的には許容できるレベルであるような熱硬化性メルトシール接着剤を提供する必要性があった。本発明により取り組まれ解決されたその他の必要性については下記の本発明の詳細な説明から明らかである。

【0007】

発明の簡単な説明

本発明は熱硬化性接着剤に関し、特にそれぞれ熱硬化性重合体成分、熱成形性重合体成分、熱硬化性重合体成分を硬化するための有効量の熱活性化性および／または光活性化性の硬化系、および一種以上のAl、Mgおよび／またはZrの水酸化物および／またはヒドロキシオキシサイドを前記熱硬化性接着剤の量に基づき0.5～20重量%含有する熱硬化性感圧接着剤に関する。一種以上のAlの水酸化物および／またはヒドロキシオキシサイドを含有する熱硬化性接着剤が特に好ましい。本発明は、また、本発明に従い少なくとも1つの熱硬化性接着剤の層を含有する熱硬化性接着剤テープに関し、ここにかかる層は少なくとも一つの露出面を持ち、バックングを含有してもしなくてもよい。また、本発明はさらに熱硬化性接着剤および熱硬化性接着剤テープのメルトシールあるいは接着用途への使用に関する。

【0008】

さらに詳しくは、本発明は熱硬化性接着剤に関し、特に、それぞれ

(i) 少なくとも一種の非第三アルコールのアクリル酸エステル、および少なくとも一種の強化性の共重合性の単量体を含有する、光重合性の、所望により部分的に予備重合されていてよい混合物約25～60重量%、

(ii) 光重合性基を含有しない一種以上のエポキシ樹脂および／またはエポキシモノマーあるいはオリゴマー約8～60重量%、

(iii) ポリ酢酸ビニル、ポリ(エチレン酢酸ビニル)、ポリアセタール、ポリエステルおよび／またはポリ(カプロラクトン)を含む群から選択される一種以上の追加の熱成形性重合体0～約15重量%、

(iv) エポキシ成分(ii)のための熱活性化硬化系約0.1～10重量%

(v) 約0.005～3重量%までのアクリレート成分(i)のための光開始剤、および

(vi) 一種以上のAl、Mgおよび／またはZrの水酸化物および／またはヒドロキシオキサイド約0.1～20重量%、を含有する前駆体の光重合によって得ることができる熱硬化性感圧性接着剤に関し、ここで重量パーセントはすべて熱硬化性接着剤の質量に基づいている。

【0009】

本発明はさらに熱硬化性接着剤に関し、特に、それぞれ

(i) 一種以上のポリエステル約2～80重量%、

(ii) 一種以上のエポキシ樹脂および／またはエポキシモノマーあるいはオリゴマー約5～80重量%、

(iii) ポリアクリレート、ポリ酢酸ビニル、ポリ(エチレン酢酸ビニル)、ポリアセタール、および／またはポリ(カプロラクトン)を含む群から選択される一種以上の追加の熱成形可能な重合体0～15重量%、

(iv) エポキシ成分(ii)のための一種以上の熱活性化性および／または光活性化硬化系有効量、

(v) 一種以上のAl、Mgおよび／またはZrの水酸化物および／またはヒドロキシオキサイド約0.1～20重量%、を含有する混合物の押し出しによって

得ることができる熱硬化性感圧性接着剤に関し、ここでエポキシ成分 (i i) の硬化反応開始温度は、押し出し温度より高く、重量パーセントはすべて熱硬化性接着層の質量に基づく。

【0010】

発明の詳細な説明

本記載において、熱硬化性接着剤という用語は熱硬化性重合体成分、熱成形可能な重合体成分および有効量の熱活性化性および／または光活性化性の硬化用成分を含有する接着剤を指す。

【0011】

本記載において、熱硬化性という用語は潜在的な架橋性を示す重合体成分を指し、すなわち熱硬化性接着剤は、熱および／または化学線および／または電子線にさらされることにより熱硬化できる。本発明により熱硬化した接着剤の架橋密度は充分高いため、熱硬化した接着剤は加熱されると分解を伴わずに熔融することとはできず、および／または、熱硬化した接着剤は加熱および例えば、 5 N/cm^2 の圧力を加えても本質的に変形することがない。

【0012】

本記載において、熱成形可能であるという用語は本質的に熱可塑性の重合体成分を指す。熱可塑性重合体成分は、わずかにあるいは非常にわずかに架橋されていてもよく、それにより、熱成形可能な重合体成分の部分的に重合した前駆体を含有する熱硬化性接着剤の前駆体を基材に塗布し、続いて熱成形可能な重合体成分の重合を完了することができ、および／または熱硬化性接着剤、あるいは、所望により、熱硬化性重合体成分の部分的に重合した前駆体を含有するそのような接着剤の前駆体、が分解することなく押し出され、所望により、その後熱成形可能な重合体成分の重合を完成させることができる。

【0013】

本記載において、熱硬化性接着テープという用語は少なくとも一つの露出面を持つ少なくとも一つの層の熱硬化性の接着層を含有する、シート、あるいはフィルム状の構造体を指し、これには1つ以上のバックキंगが含まれていてもいなくてもよい。1つの層の熱硬化性の接着層（接着層あるいはフィルムと呼ぶ）のみ

からなる熱硬化性の接着テープ、バックングに接着した1つの層の熱硬化性の接着性層を含有する片面接着テープ、および少なくとも一つの層が熱硬化性の接着層である二つの層の接着層を含有する両面熱硬化性の接着テープ（ここで二つの接着層はバックングの対向する主面にそれぞれ接着されている）が好ましい。熱硬化性メルトシールテープは熱硬化性接着剤が下記に記載する試験方法に従って測定したときに、少なくとも1%、より好ましくは少なくとも3%、特に好ましくは少なくとも5%のメルトフローを示す、および／または下に記述されたシームシール試験に合格する、少なくとも一つの層の熱硬化性接着剤層を含有する。熱硬化性接着テープは、その熱硬化性接着剤が1%未満のメルトフローを示すおよび／または下に記述するシームシール試験に合格しない、少なくとも一つの層の熱硬化性接着層を含有する。

【0014】

本発明の熱硬化性接着剤の熱硬化性重合体成分は1種以上のエポキシ化合物をベースとするものである。このような化合物は、広くはエポキシドと呼ばれているが、モノマー性およびオリゴマー性のエポキシ化合物、およびポリマー性のエポキシドを含有し、これらは脂肪族、脂環式、芳香族、あるいはヘテロ環式である。モノマー性およびオリゴマー性のエポキシ化合物は一分子内に好ましくは少なくとも2つ以上、好ましくは2つから4つの重合性のエポキシ基を持つ。重合体タイプのエポキシドあるいはエポキシ樹脂には、多くのペンダントエポキシ基を持つ（例えば、グリシジルメタクリレートポリマーは平均分子量あたり数千のペンダントエポキシ基を持ち得る）。オリゴマーのエポキシドおよび特にポリマーのエポキシ樹脂が好ましい。

【0015】

エポキシ含有材料の分子量は低分子量のモノマー性あるいはオリゴマー性の材料、例えば、分子量約100から分子量が約50,000以上のポリマー樹脂までさまざまであり、その主鎖および置換基の性質の点で大きく異なる。例えば主鎖はどのようなタイプのものでもよく、また主鎖上の置換基は求核性基あるいはオキシラン環と反応的である求電子性基（活性水素原子のような）を持たないどのような基であってもよい。許容できる置換基の例をあげるとハロゲン、エステ

ル基、エーテル、スルホナート基、シロキサン基、ニトロ基、アミド基、ニトリル基、ホスフェート基などである。種々のエポキシ含有化合物の混合物もまたエポキシ成分として使用できる。エポキシ成分は、特定の要求条件に応じて熱硬化性接着剤の機械的特性を修飾、適合させるために好ましくは2つ以上のエポキシ樹脂の混合物を含有する。

【0016】

ここで使用するエポキシ化合物という用語は、複数の、すなわち少なくとも2つのエポキシ官能基を含有する、モノマー、ダイマー、オリゴマー、あるいはポリマーのエポキシ材料のいずれかを意味する。使用できるエポキシ化合物のタイプは、例えば、ビスフェノールAとエピクロロヒドリンの反応生成物、フェノールとホルムアルデヒドの反応生成物（ノボラック樹脂）、およびエピクロロヒドリン、過酸素酸エポキシ、グリシジルエステル、エピクロロヒドリンとp-アミノフェノールの反応生成物、エピクロロヒドリンとグリオキサールテトラフェノールとの反応生成物等である。

【0017】

ビスフェノールAのジグリシジルのエーテルとして適当なものが、チバガイギーのアラルダイト6010（登録商標）、ダウ・ケミカルのDER331（登録商標）、およびシェル・ケミカルのエボン（登録商標）825、828、826、830、834、836、1001、1004、1007などとして入手可能である。

【0018】

ポリエポキシド化フェノールホルムアルデヒドノボラックプレポリマーはDEN431および438（登録商標）としてダウ・ケミカルから入手可能であり、チバガイギーからは(CY)-281（登録商標）として、またポリエポキシド化クレゾールホルムアルデヒドノボラックプレポリマーはチバガイギーからECN1273、1280および1299（登録商標）として入手できる。

【0019】

多価アルコールのポリグリシジルのエーテルはブタン-1，4-ジオールベースのものがアラルダイトRD-2（登録商標）としてチバガイギーから入手でき、

シェル・ケミカル・コーポレーションからはグリセリンベースのものがエボン812（登録商標）として入手できる。

【0020】

適当な市販の柔軟なエポキシ化合物としてはポリグリコールジエポキシが、DER732および736（登録商標）としてダウ・ケミカル社から、リノレインダイマー酸のジグリシジルエステルがエボン871および872（登録商標）としてシェル・ケミカル社から入手できる。芳香族環が長い脂肪族鎖によって結合されているビスフェノールのジグリシジルエステルは、レクサームX-80（登録商標）としてモーベイ・ケミカル社から、またエポキシド化した合成ゴム材料が、シェル・ケミカル・コーポレーションから、またENR-10、ENR-25、ENR-50のようなエポキシド化天然ゴム材料がマレーシアのラバー・リサーチ・インスティテュートから入手可能である。ENR材料は、ニューヨークのワイリーから出版されている、エンサイクロペディア・オブ・ポリマーサイエンス・アンド・エンジニアリング、1988年、Vol. 14、769頁に開示されている。

【0021】

使用できる二官能性エポキシ化合物としては、例えば、シェル社製の固体樹脂である、N、N、N'、N'-テトラグリシジル-a、A'-ビス（4-アミノフェニル）-p-ジイソプロピルベンゼンである、HPT1071（登録商標）、シェル・ケミカル社製のビスフェノール-9-フルオレンの固体ジグリシジルーエーテルであるHPT1079（登録商標）、およびチバガイギー社のパラミノフェノールのトリグリシジルーエーテルであるアラルダイト0500/0510（登録商標）があげられる。

【0022】

使用することのできる高官能性エポキシ化合物（すなわち官能性が2を越える）としては、例えば、固体エポキシノボラック樹脂であるダウケミカル社製のDEN485（登録商標）、4官能性の固体エポキシ樹脂であるシェル・ケミカル社製のエボン1031（登録商標）、およびチバ社のN、N、N'、N'-テトラグリシジルー4、4'-メチレンビスベンゼンアミンであるアラルダイトMY

720（登録商標）があげられる。

【0023】

有用な脂環式エポキシ化合物としては、例えばユニオン・カーバイド株式会社からERL-4206として市販されているビニルシクロヘキサン二酸化物、ユニオン・カーバイド株式会社から、ERL-4221として市販されている3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ユニオン・カーバイド株式会社から、ERL-4201として市販されている3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ユニオン・カーバイド株式会社からERL-4289として市販されているビス（3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル）アジペート、ユニオン・カーバイド株式会社からERL-0400として市販されているビス（2, 3-エポキシシクロペンチル）エーテルがある。

【0024】

熱成形可能な重合体成分は、好ましくは例えば1種以上の熱可塑性のポリエステル化合物を含有し、これらはヒドロキシルあるいはカルボキシル基を末端に持ってもよく、またホモポリマーおよびコポリマーのどちらでもよい。熱可塑性のポリエステルは非晶性の材料と半結晶性の材料のどちらでもよい。ヒドロキシル基を末端に持つ材料が好ましい。「非晶性」とは材料がガラス転移点を示すが、示差走査熱量測定（DSC）により測定可能な結晶融点を示さないことを指す。好ましくは、ガラス転移温度は、熱活性化硬化成分および光開始剤成分のいずれの化合物の分解温度よりも低く、約120℃を越えないものである。「半結晶性」とはDSCによる結晶融点を示し、好ましくは最大融点が約150℃であるポリエステル成分を指す。

【0025】

本発明で有用なポリエステル化合物はジカルボン酸（あるいはそのジエステル誘導体）とジオールの反応生成物を含有する。二価酸（あるいはそのジエステル誘導体）は、炭素原子数4から12の飽和脂肪酸（分岐を持たない、分岐を持つ、あるいは環内原子数が5から6の環式化合物を含む）および／または炭素原子

数8から15の芳香族酸である。適当な脂肪酸の例としてはコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1, 12ドデカン二酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロペンタンジカルボン酸、2-メチルコハク酸、2-メチルペンタン二酸、3-メチルヘキサニ二酸などがあげられる。適当な芳香族酸としてはテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、4, 4'-ベンゾフェノンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルメタンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルチオエーテルジカルボン酸および4, 4'-ジフェニルアミンジカルボン酸があげられる。これらの二価酸でのカルボキシル基間の構造は好ましくは炭素と水素だけを含んでおり、より好ましくは、それはフェニレン基である。前述の二価酸はいずれも混合して用いることができる。

【0026】

これらのジオールには炭素数が2から12の分岐、非分岐、および脂環式ジオールがあり、例えば、エチレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 8-オクタンジオール、シクロブタン-1, 3-ジ(2-エタノール)、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール、1, 10-デカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、およびネオペンチルグリコールがあげられる。アルキレン基が2から9個の炭素原子（好ましくは2から4個の炭素原子）を含んでいるポリ(オキシアルキレン)グリコールをはじめとする長鎖ジオールもまた使用できる。前述のジオールのいずれも混合して使用することができる。

【0027】

有用な、市販のヒドロキシル末端ポリエステル材料には種々の飽和の直鎖の半結晶性コポリエステルがあり、ヒュルス・アメリカ社から発売されているDYNAPOL S1402、DYNAPOL S1358、DYNAPOL S1227、DYNAPOL S1229およびDYNAPOL S1401などがあげられる。有用な飽和の直鎖の非晶性コポリエステルは、ヒュルス・アメリカ社

から発売されているDYNAPOL S1313およびDYNAPOL S1430がある。

【0028】

もう一つの態様において、熱成形可能な重合体成分は、好ましくは1種以上のポリアクリレート化合物をベースとしており、ここでポリアクリレートとは、ホモポリマーとコポリマーとを含む。ポリアクリレートは、例えば米国特許第5,086,088号に記載のように、少なくとも一種のアクリルエステルおよび少なくとも一種の極性のある共重合性のモノマーを含有する、モノマー性あるいはブレポリマー性アクリルモノマー混合物を光重合することによって得ることができる。本発明で有用な熱可塑性のポリアクリレート化合物は、また例えばWO95/13,328号に記載されている。アクリルエステルは好ましくは非第三アルコール（好ましくはアルコール部分に約4から約14の炭素原子を持つ）の単官能性のアクリルあるいはメタクリルエステルである。このクラスのエステルに含まれるのは、例えば、n-ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、イソオクチルアクリレート、デシルアクリレートおよびドデシルアクリレートである。2種以上のエステルの混合物を使用してもよい。共重合性の極性単量体はイソボルニルアクリレート、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルピペリジン、N、N-ジメチルアクリルアミドおよびアクリロニトリルなどの単量体から成る群から好ましくは選択される。好ましい極性単量体は上にリストされた窒素含有単量体のような、窒素含有のものである。極性単量体は一般に、それらから生じるホモポリマーがアクリル、あるいはメタクリルエステル化合物を用いて得られるホモポリマーより高いガラス転移温度を持つように選択される。エポキシの硬化に悪影響を与えない限り、少量のアクリル酸のような共重合性の酸を含有してもよい。熱可塑性アクリレート成分の前駆体は、また熱硬化性接着剤の溶融流動性を減少させるため、例えば、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、1,12-ドデカンジオールジアクリレートあるいはベンズアルデヒドなどの架橋性化合物を少量含有してもよい。熱成形可能な重合体成分の部分的に重合した前駆体を含有する硬化性接着剤前駆体の塗布性を考慮し、架橋性化合物の濃度は、

使用する場合、十分に低いものでなければならない。架橋性化合物の濃度は、熱成形可能な重合体成分に基づき好ましくは0.5重量%未満であり、より好ましくは0.1重量%未満である。

【0029】

本発明の熱硬化性接着剤の熱成形可能な重合体成分に用いるのに有用である上に列挙された化合物は、本発明を非限定的に説明するためのものである。熱成形可能な重合体成分は、例えば、ポリ（エチレン酢酸ビニル）を含有する、および／またはそれをベースとするものであってもよい。熱成形可能な重合体成分はまた上述の熱成形可能な重合体の混合物を含有してもよく、および／またはそれをベースとしてもよく、および／またはさらに0～約15重量%までの追加の1種以上の熱成形可能な、特に、ポリ酢酸ビニル、ポリ（エチレン酢酸ビニル）、ポリアセタールおよび／またはポリ（カプロラクトン）から成り立つ群から選択される熱可塑性の重合体（ホモポリマーとコポリマーを含む）を含んでもよい。このような熱成形可能な重合体添加剤はしばしば熱硬化性接着剤の前駆体の塗布性を改善し、熱硬化性接着剤の取り扱い性を改善し、流れ性を修正し、また熱硬化性の接着剤および熱硬化した接着剤の硬度あるいは弾性率のような機械的特性に影響を与えるため好ましい。

【0030】

本発明による熱硬化性接着剤は熱硬化性成分を架橋するために、さらに有効量の熱活性化性および／または光活性化性の硬化系を含有する。

【0031】

1種以上のエポキシ化合物を含有する熱硬化性の重合体成分のための熱活性化性硬化系は、好ましくは、例えばポリカルボン酸無水物、ジシアングリアミド、エチルアミンおよびトリメチルアミンと三フッ化ホウ素あるいはホウ素三塩化物とのアミン錯体、ビス（p-アミノフェニル）メタンのような芳香族ポリアミン、および2-エチル-4-メチルイミダゾールおよび2-フェニルイミダゾールなどのイミダゾールから成る群から選択される一種以上の熱活性化性硬化性化合物を含有する。潜在的な熱活性化性の硬化性化合物が好ましい。潜在的という用語は開始剤成分が室温において本質的に非反応性であるが、一度エポキシ硬化反応

開始温度を超えると、急速に反応し、硬化を行なうことを意味する。硬化性化合物の潜伏性は好ましくは溶媒効果に基づいており、硬化性化合物の活性は、例えば、結晶化度、溶解度あるいはカプセル化によってコントロールできる。適した結晶性潜伏硬化性化合物としては、例えば、ジシアンジアミドがあり、アンカミンA2337XSおよびA2014G（登録商標）として英国マンチェスターのエア・プロダクツ社から市販されている。カプセル化された潜伏硬化性化合物の例はチバ・ガイギー株式会社から市販されているHX938である。

【0032】

一種以上のエポキシ成分を含有する熱硬化性重合体成分の熱活性化性硬化系はより低い温度において、および／またはより短時間に熱硬化性重合体成分を架橋するために、熱活性化性硬化性化合物の他に一種以上の硬化促進剤を含有することが好ましい。好ましい促進剤化合物には、例えば、2, 4-ジアミノ-6-(2'-メチル-イミダゾリル)-エチル-5-トリアジンイソシアヌレート、2-フェニル-4-ベンジル-5-ヒドロキシメチルイミダゾールあるいはN-イミダゾール-フタラートのようなイミダゾールがある。

【0033】

一種以上のエポキシ成分を含有する熱硬化性重合体成分のための適当な光活性化性硬化系にはメタロセン塩および芳香族オニウム塩のようなカチオン性重合を行う開始剤が含まれる。

【0034】

有機金属複合カチオンの塩（あるいはメタロセン塩）として適しているのは、これに限定するわけではないが、次式（I）を持つものである、



ここで

M^p はCr、Mo、W、Mn、Re、FeおよびCoから成る群から選択される金属イオンを表し、ここでpは金属イオンの電荷を示す；

L^1 は π 電子に貢献する1あるいは2つの配位子を表し、これらは同一であつてもまた異なるリガンドであってもよく、置換および未置換の η^3 アリル、 η^5 シクロペンタジエニル、および η^7 シクロヘプタトリエニル、および η^6 ベンゼンおよ

び置換 η^6 ベンゼン化合物、から選択される η^6 芳香族の化合物および2～4個の縮合環を持つ化合物からなる群から選択され、それぞれ M^p の価電子殻に3から8つの π 電子を与えることができるものである、

L^2 は偶数の σ 電子を与える、ゼロあるいは1から3個の同一の、あるいは異なった配位子であり、一酸化炭素、ニトロソニウム、トリフェニルホスフィン、トリフェニルスチビンおよびリン、ヒ素およびアンチモンの誘導体から選択される、ただしここで M^p に与えられる電子の電荷の合計が錯体カチオンの正味の残留正電荷 q をもたらすものとする；

q は錯体カチオンの正味の残留電荷である、1あるいは2の値をもつ整数であり；

Y はハロゲン含有錯体アニオンであり、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 SbF_5O^- 、 SbF_6^- および $CF_3SO_3^-$ から選択される；そして

n は錯体カチオン上の電荷 q を中和するのに必要な錯体アニオンの数であり、1あるいは2の値の整数である。

【0035】

式(1)のメタロセン塩は例えば、米国特許第5,089,536号、米国特許第5,059,701号、およびEPO,109,851に記載されている。

【0036】

また、例えば米国特許第4,069,054号、第4,231,951号および第4,250,203号で、明らかにされている芳香族のオニウム塩も好ましい。

このような塩は式



によって記載することができる。

ここでAは有機カチオンであり、米国特許第3,708,296号、第3,729,313号、第3,741,769号、第3,794,576号、第3,808,006号、第4,026,705号、第4,058,401号、第4,069,055号、第4,101,513号、第4,216,288号、第4,394,403号および第4,623,676号に記載のものから選択されるが、

これらはすべてここに参照として含められ、またXはアニオンであり、Xは上記式(1)におけるYで定義される。

【0037】

Aは好ましくはジアゾニウム、ヨードニウム、およびスルホニウムカチオンから選択され、より好ましくはジフェニルヨードニウム、トリフェニルスルホニウムおよびフェニルチオフェニルジフェニルスルホニウムから選択される。Xは好ましくは CF_3SO_3^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 SbF_6OH^- 、 AsF_6^- および SbCl_6^- から成るアニオン群から選ばれる。

【0038】

芳香族ヨードニウム塩および芳香族スルホニウム塩が好ましい。特に好ましい芳香族ヨードニウムおよび芳香族のスルホニウム塩がEP0,620,259、5頁、17行から6頁29行に記載されている。

【0039】

有用な市販のカチオン性光開始剤としてはミネソタ・マイニング・アンド・マニュファクチャリング・カンパニー(3M)製の芳香族スルホニウム錯塩であるFX-512、芳香族スルホニウム錯塩であるUVI-6974(ユニオン・カーバイド株式会社)、およびメタロセン錯塩であるイルガキュア261(チバガイギー社)があげられる。

【0040】

光活性化性硬化系を熱硬化性重合体成分を架橋するのに用いる場合、このような系は熱硬化性接着剤の全質量に関して0.001~5重量パーセント、およびより好ましくは0.1~2重量パーセントである。光活性化性硬化系は、好ましくは1~3種、より好ましくは一種の光開始剤を含有する。

【0041】

熱活性化性硬化系を熱硬化性接着剤の架橋のために使用する場合、これには熱硬化性の接着剤の全質量に対し0.1~9重量パーセント、より好ましくは1~8%の一種以上の、好ましくは1~3種の硬化性化合物、および、任意に1~3種の硬化促進性化合物が含有される。

【0042】

本発明の熟硬化性接着剤はさらに熟硬化性接着剤に基づき、0.5～20重量%のAl、Mgおよび/またはZrの水酸化物および/またはヒドロキシオキサイドを含有する。しかしながら、水分含有量および/または結晶水（すなわち化学的に結合されていない水）の含有量はAl、Mgおよび/またはZrの水酸化物および/またはヒドロキシオキサイドの質量に対し、それぞれ、5重量%未満、より好ましくは3重量%未満、および特に好ましくは2重量%未満であることが必要不可欠である。水分および/または結晶水の含有量がAl、Mgおよび/またはZrの水酸化物および/またはヒドロキシオキサイドの質量の5重量%を超えると、特に熟活性化熱硬化の際、熟硬化性接着剤が発泡し、表面のでこぼこを形成する傾向があることがわかった。本記載においては、ヒドロキシオキサイドとオキサイドヒドロキシドとは同意語である。ヒドロキシオキサイドとオキサイドヒドロキシドは部分的にヒドロキシル化した酸化物（すなわちヒドロキシ基含有酸化物）、オキシ基と水和酸化物を含有するが、ただしここにかかる化合物の結晶水の含有量はこのような化合物質量に対し5重量%未満であるヒドロキシドを含む。

【0043】

Al、Mgおよび/またはZrの水酸化物および/またはヒドロキシオキサイドの水分含有量および/または結晶水の含有量はそれぞれ低い、あるいは非常に低いことが好ましく、このような化合物における化学的に結合された水の濃度は明らかにより高くてもよい。アルコア・インダストリアル・ケミカルズ、ボーキサイト、AR, U. S. A. からスペースライトS-11アルミナとして市販されているAl(OH)₃はスペースライトS-11アルミナの質量に対し約35重量%の化学的に結合した水を含有するが、水分含有量はわずかに0.6重量%である。

【0044】

Alの水酸化物および/またはヒドロキシオキサイドが好ましい。適したAlの水酸化物および/またはヒドロキシオキサイドとしては例えば、Al(OH)₃、AlO(OH)およびAl₂O₃·xH₂Oなどの結晶性、あるいは部分的に結晶性のアルミニウム水酸化物およびヒドロキシオキサイドがあげられ、これらには

α および β 態のものが含まれる。適当なMgおよびZrの水酸化物とヒドロキシオキシドにはMg(OH)₂およびZr(OH)₄が含まれる。

【0045】

Al、Mgおよび／またはZrの水酸化物および／またはヒドロキシオキシドはそれぞれ平均粒子径が（例えばふるい分析による測定により）好ましくは5 μ 未満、あるいはより好ましくは1 μ 未満である結晶性、あるいは部分結晶性粉末として通常用いられる。Al、Mgおよび／またはZrの水酸化物および／またはヒドロキシオキシドは熱硬化性接着剤の前駆体中に均一に分散していることが好ましい。

【0046】

本発明者らは本発明の熱硬化した接着剤の、特に極性面に対する90度引き剥がし接着力が、有効量の一種以上のAl、Mgおよび／またはZrの水酸化物および／またはヒドロキシオキシドを加えることによって改善できることを見出した。極性面という用語は、特に、金属、ガラスおよび塗装面を指す。このような面に対しては、所望により、適当な化学プライマー処理および／またはコロナ処理あるいは同様の表面処理を行ってもよい。本発明の熱硬化性接着剤の質量に対し0.5重量%未満の濃度では、熱硬化接着剤の90度引き剥がし接着力における大きな増加はしばしば観察されなかった。Al、Mgおよび／またはZrの水酸化物および／またはヒドロキシオキシドの濃度は熱硬化性接着剤の質量に対し好ましくは少なくとも1重量%、より好ましくは少なくとも2重量%であり、特に好ましくは少なくとも2.5重量%である。一つ以上のAl、Mgおよび／またはZrの水酸化物および／またはヒドロキシオキシドの濃度が増加すると、本発明の熱硬化物質接着剤を用いた接着およびシーリングの90度引き剥がし接着力が増加し、このような接着およびシーリングの凝集破壊が通常接着剤破壊より優位を占める。20重量%を越える濃度では、本発明の熱硬化性接着剤は砕けやすくなる傾向がある。一つ以上のAl、Mgおよび／またはZrの水酸化物および／またはヒドロキシオキシドの濃度は熱硬化性接着剤の質量に対し好ましくは1～17.5重量%、より好ましくは2～15重量%である。

【0047】

特に、一種以上のA1の水酸化物および／またはヒドロキシオキサイドを含有する本発明の熱硬化性接着剤が好ましい。さらに一種以上のA1の水酸化物および／またはヒドロキシオキサイドを含有する本発明の熱硬化性接着剤がとりわけメルトシールの用途に好ましいことが見いだされた。熱硬化したメルトシールテープ、特に本発明のメルトシール層またはフィルムにより覆われた継ぎ目および金属接合部は、塗装により審美的に魅力的な外観と高い耐久度を示す。

【0048】

本発明の熱硬化性接着剤は、組成物の重量あるいはコストを引き下げ、粘度を調整しさらに一層の強化を行うために、さらに酸化ケイ素、ガラス、粘土、滑石、色素、着色剤、ガラスビーズあるいはバブル、ガラス繊維、セラミック繊維、有機繊維、抗酸化剤など、種々の充填剤、アジュバント、添加剤などを含有してもよい。硬化プロセス中に使用される放射線を吸収する能力を持つ充填剤などは、硬化プロセスに悪影響を与えることのない量で使用しなくてはならない。このような添加剤の量は、熱硬化性感圧性接着剤の全質量に対し0～25重量%、より好ましくは0～15重量%である。

【0049】

本発明の熱硬化性接着剤は種々の方法によって得ることができる。

【0050】

アクリレート／エポキシベースの系の場合、エポキシ成分およびこのエポキシ成分用の硬化系はそれぞれアクリレート成分のモノマー性あるいは部分的に予備重合した前駆体中に溶解および／または分散していることが好ましい。この混合物は好ましくはさらにアクリレート化合物の重合を行わせるために2，2-ジメトキシ-1，2-ジフェニルエタン-1-オン（チバガイギーからイルガキュア（登録商標）651として市販）などの一種以上の光開始剤化合物、特に、ラジカル光開始剤化合物を含有することが好ましい。このような調製方法が適用される場合、エポキシ成分を架橋するため熱活性化硬化系を用いることがしばしば好ましく、これは上記のモノマー性、あるいはプレポリマー性のアクリレートシロップとエポキシ成分の溶液あるいは混合物の中に含有させることができ、その後のアクリレート前駆体の光重合に影響をおよぼすことはない。またエポキシ成

分の架橋用の光活性化硬化系を、アクリレート成分の重合を行なった後でエポキシ成分と重合したアクリレート成分との混合物に添加することも可能である。

【0051】

このアクリレート／エポキシベースの熱硬化性接着剤はまた、重合ポリアクリレート成分を供給し、エポキシ成分、硬化系、Al、Mg および／またはZrの水酸化物およびヒドロキシオキサイド、さらに所望により、その他の化合物を溶解ポリアクリレート成分中に溶解および／または分散し、続いて接着剤を押し出すことによって得ることもできる。アクリレート／エポキシベース系調製のさらなる詳細は、例えば、ここに参照として含めてある米国特許第5,086,088号、WO95/13,328およびEP0,798,354号から得ることができる。

【0052】

特に好ましいエポキシ／アクリレートベースの熱硬化性接着剤は、

(i) 少なくとも一種の非第三アルコールのアクリル酸エステル、および少なくとも一種の強化性、共重合性単量体を含有する光重合性の、さらに所望により部分的に予備重合されていてよい混合物約25～60重量%と、

(ii) 光重合性基を含有しない一種以上のエポキシ樹脂および／またはエポキシ単量体あるいはオリゴマー約8～60重量%と、

(iii) ポリ酢酸ビニル、ポリ(エチレン酢酸ビニル)、ポリアセタール、ポリエステルおよび／またはポリ(カプロラクトン)を含有する群から選択される、一種以上の追加の熱可塑性重合体0～約15重量%と、

(iv) エポキシ成分(ii)用の熱活性化硬化系約0.1～10重量%と、

(v) アクリレート成分(i)用の光開始剤約0.005～3重量%と、

(vi) 一種以上のAl、Mgおよび／またはZrの水酸化物および／またはヒドロキシオキサイド約0.1～20重量%、

を含有する前駆体の光重合によって得ることができ、ここで重量パーセントはすべて熱硬化性接着剤の質量に基づく。

【0053】

アクリレート成分(i)は、アクリレート成分のための光開始剤成分(v)と

混合し、部分的に予備重合し、通常約100~10,000cps、より好ましくは約300~2,500cpsの塗布可能な粘度を示すシロップにすることが好ましい。それからエポキシ成分(i i)、熱活性化硬化系(i v)および一種以上のAl、Mgおよび/またはZrの水酸化物および/またはヒドロキシオキサイドを含有する成分(v i)をそれぞれアクリレート単量体混合物あるいは部分的に予備重合したアクリレートシロップ中に溶解あるいは分散する。エポキシ成分(i i)の質量のアクリレート成分(i)の質量に対する比率は好ましくは0.2~2、より好ましくは0.4~1.5である。アクリレート成分(i i)に対するエポキシ成分(i i)の比率はメルトシール用では好ましくは0.3~1.2、接着用では0.4~1.4である。

【0054】

エポキシ化合物は室温において液体、半液体、あるいは固体であってよい。熱硬化性接着剤の粘着性は、特定の必要性に応じ、液体、半液体および固体のエポキシ樹脂の量を変えることによって、修正し、最適化することができることが分かった。

【0055】

得られる熱硬化性接着剤が室温で触った時に粘着性を持たないことが必要とされる場合、固体エポキシ樹脂の比率を高くすることが好ましく、詳しくはこの比率はエポキシ成分(i i)の質量に対し少なくとも80重量パーセント、より好ましくは少なくとも90重量パーセントである。粘着性のない熱硬化性接着剤はいくつかのメルトシール用途において有用である。

【0056】

得られる熱硬化性接着剤が室温で触った場合に粘着性を持つことが求められる場合、エポキシ成分(i i)は好ましくは室温において液体あるいは半液体である一種以上のエポキシ樹脂を含有する。液体および半液体のエポキシ化合物の質量の固体エポキシ化合物の質量に対する比率は、好ましくは少なくとも2.0であり、より好ましくは、少なくとも2.25である。粘着性の熱硬化性接着剤は、メルトシールおよび接着用途に有用である。

【0057】

アクリレート成分 (i) の強化性共重合性単量体に対する非第三アルコールのアクリル酸エステル の量比を変えることによって、熱硬化性接着剤の粘着性を変えることもできる。強化性共重合性単量体の質量に対し、非第三アルコールのアクリル酸エステル の量を増加させると、熱硬化性接着剤の粘着性を増やす傾向があり、一方極性を持つ共重合性単量体の量を増加すると粘着性を減少させる傾向がある。

【0058】

アクリレート／エポキシ系は、Al の水酸化物および／またはヒドロキシオキサイドを一種以上含有することが好ましく、これはUV照射に対しては透明であり、その後行われる本発明の熱硬化性接着剤を生じるアクリレート成分 (i) のUV重合に干渉しない。

【0059】

種々の面、特に極性面、に対する熱硬化したアクリレート／エポキシ系の90度引き剥がし接着力は、アクリレート成分 (i) に例えばヒドロキシフェノキシプロピル (メタ) アクリレート、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレートあるいはヒドロキシブチル (メタ) アクリレートなどの一種以上の非第三アルコールのヒドロキシ置換アクリルエステルを添加することによって、さらに増加することができる。ヒドロキシ置換アクリレート化合物の質量のAl、Mgおよび／またはZrの水酸化物および／またはヒドロキシオキサイドの質量に対する比率は、特にAlのものに対しては、好ましくは0.02～1.5、より好ましくは0.1～1である。本発明者はこのような説に縛られることを望まないが、非第三アルコールのヒドロキシ置換アクリルのエステルは熱成形可能なアクリレート相と熱硬化性のエポキシ相間の相溶化剤として作用し、その結果エポキシ相の表面有効性を増加していると考えられる。

【0060】

本発明のエポキシ／アクリレートベースの熱硬化性接着剤はアクリレート成分 (i) に加えて0～約15重量%の一種以上の熱成形可能な、特にポリ酢酸ビニル、ポリ (エチレン酢酸ビニル)、ポリアセタール、ポリエステルおよび／また

はポリ（カプロラクトン）を含む群から選択される熱可塑性重合体を含有してもよい。本発明のエポキシ／アクリレート系に適している重合体添加剤はEP0, 798, 354、の5頁、19行から9頁47行にある程度詳しく記載されている。

【0061】

ポリエステル／エポキシベースの熱硬化性接着剤の場合、感圧接着剤が、好ましくはエポキシ成分、硬化系、Al、Mgおよび／またはZrの水酸化物および／またはヒドロキシオキサイド、および所望により追加の化合物を溶解ポリエステル成分中に溶解および／または分散し、続いてこの接着剤の押し出しによって得られるため、エポキシ成分の架橋に対して、通常光活性化性硬化系が熱活性化性硬化系より好まれる。ポリエステル／エポキシ系の調製に関するさらなる詳細は、例えばここに参照として含めてあるEP0, 620, 259、および米国特許第5, 436, 063号から得ることができる。

【0062】

特に好ましいエポキシ／ポリエステルベースの熱硬化性接着剤は、

(i) 一種以上のポリエステル約2～80重量%と、

(ii) 一種以上のエポキシ樹脂および／またはエポキシ単量体あるいはオリゴマー約5～80重量%と、

(iii) ポリ酢酸ビニル、ポリ（エチレン酢酸ビニル）、ポリアセタールおよび／またはポリ（カプロラクトン）を含む群から選択される一種以上の追加の熱可塑性重合体0～15重量%と、

(iv) エポキシ成分(ii)のための、一種以上の熱活性化性および／または光活性化性硬化系有効量と、

(v) 一種以上のAl、Mgおよび／またはZrの水酸化物および／またはヒドロキシオキサイド約0.1～20重量%と、

を含有する混合物の押し出しによって得ることができ、ここでエポキシ成分(ii)の硬化反応の開始温度は押し出し温度より高く、すべての重量パーセントは熱硬化性接着層の質量に基づくものである。

【0063】

本発明で使用する熱硬化性接着テープは裏付きであっても裏付きでなくともよい。

【0064】

バックングを持たない、裏がついていない熱硬化性接着剤テープ（しばしば接着フィルムとも呼ばれる）は、アクリレート／エポキシベースのテープの場合、例えば、エポキシ成分、硬化系、Al、Mgおよび／またはZrの水酸化物および／またはヒドロキシオキサイド、および存在する場合はさらに添加物をモノマー性、あるいはプレポリマー性のアクリレートシロップと混合し、得られた混合物を所望の厚さでシリコナイジングしたポリエステルフィルムのような第一のリリースライナーに塗布し、続いてアクリル成分を光重合して得ることができる。裏がついていない感圧接着テープの露出面は、その後第二のリリースライナーによって保護してもよい。

【0065】

同様に、ポリエステル／エポキシベースのテープの場合には、溶融ポリエステル成分、エポキシ成分、エポキシ成分のための硬化系、Al、Mgおよび／またはZrの水酸化物および／またはヒドロキシオキサイド、および存在する場合は、追加の充填剤、アジュバント、その他の添加剤を含有する混合物を所望の厚みでシリコナイジングしたポリエステルフィルムのような第一のリリースライナー上に押しだし、その後第二のリリースライナーを裏がついていない感圧接着テープの露出面にラミネートする。

【0066】

裏付きの感圧接着テープは少なくとも1つのバックングを含有する。それぞれの用途により、バックングは、例えば、エチルビニルアルコールポリマー、ポリエステル、ポリカーボネートあるいはポリメタクリレートのような種々の剛性を持つポリマーフィルム、紙、不織物、ラミネート、一部機械的ファスナー（米国特許第5,077,870号に例えば記載されている）あるいは金属を含有する材料群から選択することができる。バックングは、塗料を容易に受け入れて保つ、塗装可能な表面を持っていることが好ましく、また例えば、120～210℃などの比較的高温において安定していることが好ましい。ASTM D648-

96により測定されるバックキングの熱たわみ温度は120℃を越えることが好ましい。本記載においてバックキングの厚みは通常25 μ m～3,000 μ m、好ましくは25～1,000 μ mの間である。バックキング材料としては接着剤がそれに対して非常に強い接着を示すものが選択されるべきである。所望により、化学プライマーによるバックキング処理、あるいはコロナ処理により、バックキング材料への接着を強化することができる。

【0067】

裏がついていない感圧接着テープの調製用に上記に記載したものと同一あるいは類似した方法によって、バックキングに熱硬化性接着剤を塗布することができる。

【0068】

そのメルトフローおよび継ぎ目シール挙動に応じて、本発明の熱硬化性接着テープはそれぞれ接着あるいはメルトシールの用途に用いることができる。メルトシール用途としては自動車産業において、自動車の金属接合部をシールする行程で用いられている。この工程において、熱硬化性接着テープはシールすべき金属部分の接合部上に塗布され、例えば、続く塗装サイクル中、熱硬化および塗装が行われる。接着を行う例としては例えば自動車産業において本発明の熱硬化性接着テープを、フロントガラスにバックミラーの付属ブラケットを取り付けるために使用することができる。

【0069】

特定の用途に関し、熱硬化性接着テープのメルトフロー性と継ぎ目シール性は種々の測定により、修正し、最適化することができる。例えば、Al、MgおよびまたはZrの水酸化物および／またはヒドロキシオキサイドの量比を増加すると、熱硬化性接着テープのメルトフロー性と継ぎ目シール性能が減少する傾向がある。メルトフロー性と継ぎ目シール性能はまた例えば、酸化ケイ素、および／またはガラスあるいは有機繊維などの充填剤を含有させることによって変えることができ、このような充填剤の濃度が増えるにつれ通常減少する。エポキシ／アクリレートベース系において熱硬化性接着テープのメルトフロー性および／または継ぎ目シール性能は通常一つ以上のヒドロキシ置換アクリレート化合物の濃度

が増加するにつれ減少する傾向がある。アクリレート／エポキシベースの系においてメルトフロー性および／または継ぎ目シール性能はさらにアクリレート成分と架橋可能な一種以上の化合物を少量含有させることにより通常減少する。

【0070】

とりわけ本発明のメルトシールテープが好ましい。熔融流動性の度合いは上に記載の技術を用いることにより大きく変えることができる。本発明のメルトシールテープのとりわけ好ましい実施例においては、このようなテープの熔融流動性が2%未満、より好ましくは1%未満、さらには本質的に0%に調節されていてもなおテープは下記に記載の継ぎ目シール試験に合格する。このようなテープは特に非水平方向の継ぎ目あるいは接合部をシールするのに有用である。熔融すると、メルトシールテープは柔らかくなり、基材上を下方に流れ出すことなく、継ぎ目あるいは接合部にきれいに付着する。特に好ましいのはメルトシールテープであり、とりわけ本発明の接着剤が一種以上のアルミニウムの水酸化物および／またはヒドロキシオキサイドを含有するメルトシールフィルムあるいは層である。

【0071】

本発明の転写テープを、例えば自動車産業で屋根溝のような金属接合部のシールのために使用する場合は、テープは十分な塗装性能を示さなくてはならない。本発明の熱硬化性接着剤の塗装性能は殆どの用途において十分である。塗装性能の向上が必要とされる場合、それは例えば、金属フィルムあるいは重合体のフィルムのような塗装可能なバックングを熱硬化性接着剤にラミネートし、あるいはこのような接着剤のUV硬化性前駆体をバックングに塗布することによって行うことができる。適当なバックングとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレートあるいはポリブチレンテレフタレートのようなポリエステル、ポリイミド、ポリウレタン、ポリアクリレートあるいはポリエポキシドを使用することができる。ポリブチレンテレフタレートは塗装可能な好ましいバックングである。バックングの厚さは好ましくは50～500 μm 、一層好ましくは75～300 μm である。特に好ましいのはゴム変性ポリブチレンテレフタレート／ポリカーボネートブレンドである「POCAN 7916」で、ドイツ、レヴァークーゼンにあ

るバイエル社から市販されている。

【0072】

次の実施例は本発明を限定することなく説明するよう意図された物である。しかしまず実施例において用いられた手法と試験について記載する。

【0073】

熱硬化性接着剤の試験方法

90度引き剥がし接着力

2つのリリース層の間にはさんだ1.27cm x 15.24cmの熱硬化性接着剤層あるいはフィルムの細片を実施例に記述するように調整し、試験に先立ち少なくとも24時間老化させた。1枚のリリースライナーを除去し露出した接着面を、このテープ構造においてバックキングの役目を果たす陽極処理済みの0.13mmの厚みのアルミホイルの艶消し面に手で押しつけた。

【0074】

プライマーED5100（合衆国、ミシガン州のヒルズデールにあるアドバンスト・コーティング・テクノロジー社から市販されている）コート付きスチールの試験クーボンをヘプタン、続いてメチルエチルケトンで洗浄し、それから周囲条件において乾燥させた。第二のリリースライナーを接着層あるいはフィルムからはがし、熱硬化性接着剤の露出面を洗浄したスチールクーボンに接着した。サンプルは試験に先立ちスチール試験板上で4回、2.0キログラムのローラーを用いて延ばし、約1分間試験基材と接触させておいた。

【0075】

このようにして得た試験構造物を引張試験器（インストロン：商標）に入れ、アルミニウムホイルとメルトシール材を90度の角度でスチール試験パネルからはがした。引き剥がし接着力は30.5cm/分の速度で測定しN/1.27cmで記録した。

【0076】

試験は4回繰り返し、その結果を平均した。

【0077】

メルトフロー挙動

実施例に記載のように、2枚のリリース層にはさまれた1mmの厚さの熱硬化性接着剤の層あるいはフィルムを調製し、試験に先立ち、少なくとも24時間老化させた。

【0078】

上部のリリースライナーを除去し、1.27cm x 1.27cmの大きさの熱硬化性接着層のサンプルを露出面をイソプロパノールで3回ヘプタンで3回すでに洗浄したステンレススチール試験板(6.3cm x 5cm)に接着した。熱硬化性接着剤層をステンレス鋼板上に残して、残りのリリースライナーを除去した。

【0079】

この構造物をついで160℃の温度に設定した強制空気オープンに垂直に立てて入れた。20分後に、この構造物をオープンから取り出し冷却した。

【0080】

接着層の長さを改めて測定し、もとの長さの1.27cmと比較した。メルトフロー試験を2度行ない、結果を平均してパーセントで記録した。

【0081】

継ぎ目シール試験

2.54cm x 9.0cmの2枚のスチールクーボンに上記プライマーED5100を下塗りした。このクーボンをイソプロパノールと水の1:1混合物で洗浄し、周囲条件で乾燥させた。長辺が約5mm重なり合うように、この2枚の板の両端を小さなスプリングクリップを用いて固定した。

【0082】

1mmの厚みの1.27cm x 5cmの大きさの熱硬化性接着剤片を2つの鋼板の接合部の中心にかぶせる。この層は継ぎ目の全長に沿って延びており、親指で圧力を加えて継ぎ目に押しつけた。

【0083】

このようにして調製したサンプルを20分間160℃の温度に設定した強制空気オープンに垂直に立てて入れた。サンプルをオープンから取り出し冷却した。

【0084】

継ぎ目シールの有効性は

- + 継ぎ目がシールされている。2枚の板が部分的に重なり合う接合部において空気の通る溝は見られなかった。接着剤層の端は角がやや丸みを帯びた。
- 継ぎ目はシールされなかった。継ぎ目に空気の溝が依然として見えていた。テープ端／角は依然として鋭い輪郭を示していた。

【0085】

この試験は熱硬化性接着フィルムあるいは層が重なり合う接合部をシールする能力、およびその継ぎ目の上になめらかで丸みを帯びた接着層を形成する能力を示す。

【0086】

引張強さ

ISO1184D638に従って、熱硬化性接着剤層あるいはフィルムに標準引張強さ手順を実施した。熱硬化性接着剤層を実施例に記載のように調製し、試験に先立ち、少なくとも24時間老化させた。

【0087】

この試験は接着する基材に塗布された状態における熱硬化性接着性層の強度を示し、テープが十分な結合力を持っているかどうかを示す。

【0088】

熱硬化した接着剤の試験方法

埋め込んだスクリーンとの90度引き剥がし接着力

12cm x 5cmの大きさの一枚のスチール板を上記のED5100プライマーで下塗りした。この板をヘプタンで、続いてメチルエチルケトンで洗浄し、それから周囲条件で乾燥した。

【0089】

シリコナイジングしたポリエステルライナーが一枚ついている両面被覆感圧接着テープ（アメリカ合衆国3M社から市販されている接着テープ10419）を板の端の2cmを覆うようにこの板の一端に接着した。ライナーを接着テープ上に残し、板上に非接着性のエリアを形成した。

【0090】

長さ10cm×幅12.5mmの熱硬化性接着剤層あるいはフィルムの細片を、ライナー付きの両面被覆感圧接着テープの付いた側のスチール板に接着した。このとき熱硬化性接着剤細片はこのスチール板の長軸に沿って中央に位置し、またライナー付きの両面被覆感圧接着テープによって覆われた領域の上に延びるようにした。

【0091】

ステンレススチールの網目スクリーン（網目幅1mm、針金の厚み0.3mm、ドイツ、ドゥーレンのクッファラート社から市販されている）を20cm×12.5mm（熱硬化性接着剤層の細片と同じ幅、長さは2倍）の大きさにカットした。このワイヤースクリーンのスチール識別番号は1.4401（V4A）であった。このスクリーンを油分の被覆を除去するためにメチルエチルケトンで洗浄し、周囲条件で乾燥した。ステンレススクリーンの細片を熱硬化性接着剤層の細片の上に置き、スクリーン細片の一端が完全に熱硬化性接着剤層の細片を覆い、この板の両面被覆接着テープのついていない方の端と面一になるようにした。このようにして調製した構造体を重さ6.8kgのゴムで被覆したスチールローラーで、2度延ばした。

【0092】

下塗りしたスチール試験板と同一の大きさの厚さ1mmのアルミニウム板をまずシリコナイジングしたフィルムを含有する接着テープライナーでくるみ、ついでおもりとしてスクリーン上においた。重みをかけられた構造体を160℃で45分間強制空気がオープン棚の上に水平に置いた。試験サンプルをオープンから取り出し、冷却し、ついでの24時間相対湿度50%、温度23℃で調整し、ついでの測定を行った。

【0093】

その後、このスクリーンを埋め込んだ熱硬化性接着剤層へ上述の90度引き剥がし試験方法を適用した。接着されている領域の外に延びているスクリーンの部分を引張試験器のジョーでつかみ角度90度で300mm/分の速度で引き離した。試験結果をN/1.27cmで記録した。失敗した方法はまた接着剤破損なのか凝集破壊なのかを記録した。

【0094】

Z方向の膨張係数

2. 7 cm x 4. 6 cm x 1 mmの大きさのガラス板をメチルエチルケトンで洗浄し、乾燥した。

【0095】

1. 27 cm x 1. 27 cm x 1 mmの熱硬化性接着剤層あるいはフィルムをこのガラス板のほぼ中央に置いた。熱硬化性接着剤層を一般に顕微鏡検査で使用されている薄いカバーガラスで覆った。2枚のガラス層間のサンプルを160℃で45分間熱硬化した。

【0096】

ガラス層間の熱硬化した接着剤層をそれから光学顕微鏡の加熱ステージ上に置き、30～180℃まで4℃/分の速度で加熱し、室温へと冷却した。この温度サイクル中、顕微鏡対物レンズの焦点をカバーガラスの表面に1) 加熱の前、と2) 180℃の時点で合わせた。サンプルのz軸(高さ)の偏差をミクロンで測定した。z方向のガラス板および加熱テーブルの膨張を熱硬化性接着剤層を用いない時に独立して測定し、シーリングテープが存在するときに測定した全膨張値から差し引いた。

【0097】

膨張係数cは

$c = (B / \Delta T - D) / E$ により計算した。

ここでBは高さの標準偏差であり(単位: μm)、 ΔT は温度差であり(単位: K)、Dは熱硬化性接着剤層がない時に独立して測定したz軸方向のガラス板と加熱テーブルの膨張(単位: μm)、そしてEはテープの厚み(単位: mm)である。膨張係数cは $\mu\text{m mm}^{-1} \text{K}^{-1}$ で表される。

【0098】

耐久性試験

5 cm x 12 cmの大きさの上記のED5100プライマー付き、スチールクーポンをメチルエチルケトンで洗浄し、乾燥した。

【0099】

10cm x 1.27cm x 1mmの熱硬化性接着剤の層あるいはフィルムの細片を一層下塗りした、スチールクーポンに貼り付け手で軽く押しつけた。熱硬化性接着剤層を持つスチール板の表面を下記により塗装した；

- 1) プジョー／シトロエンから市販されているプライマー塗料E730G311をスプレーガンを用いて塗布した。プライマーを周囲条件において5分間乾燥し、それから20分間140℃で乾燥した；
- 2) プジョー／シトロエンから市販されているカラーベースコート337.1315EAをスプレーガンで塗布した。このベースコートをついで5分間周囲条件で乾燥した；
- 3) プジョー／シトロエンから市販されているカラーコートR701 I404をスプレーガンで塗布した。このクリアーコートを周囲条件において5分間乾燥し、それから25分間140℃で強制空気炉で乾燥した。

【0100】

この熱硬化し、塗装された接着層を持つ塗装試験パネルをそれから下記の3段階温度サイクルにさらした：

- 1) 40℃、95%の湿度で16時間、
- 2) -20℃で3時間、および
- 3) 85℃で6時間。

【0101】

このサイクルを20回繰り返した。

【0102】

その後この塗装サンプルについて塗料層のひび割れの有無、および熱硬化性接着剤層の端部における塗料の損失の有無を目視により検査した。

その結果は合格(+)あるいは

不合格(-)として記録した。

【0103】

オーバーラップ剪断強さ

ISO 4587を修正して用いた。

【0104】

2. 54 cm x 9 cmの大きさの上述のED 5100プライマー（Eコートにより塗布された）付き2枚のスチールクーボンをメチルエチルケトンで洗浄し乾燥した。

【0105】

1 mmの厚みの熱硬化性接着剤の層あるいはフィルムを実施例に記載のように調製し、試験に先立ち少なくとも24時間老化させ、1. 27 cm x 2. 54 cmの大きさに切り取り、第一の下塗りスチールクーボンの端部と面一になるように接着し、幅が完全にテープで覆われ、テープがクーボンの長さ方向に沿って1. 27 cmの長さで延びるようにした。万一熱硬化中に熱硬化性接着剤の熔融流れが生じた場合に一定の接着厚みを維持するために、サンプル上に2本のステンレススチールワイヤー（0. 030インチ）を一定の間隔をあけて、スチールクーボンの長さ方向に平行に並べて載せた。

【0106】

第二の下塗りクーボンを、サンプルが第二のスチールクーボンの端部と面一になるようにサンプルの上に載せた。第二のクーボンの非接着部分と、第一のクーボンの非接着部分とは重なり合わないようにした。接着層をクーボンが接着されているエリアでだけ部分的に重なり合うようにしてスチールクーボンの間に挟んだ。

【0107】

小さなウイングタイプのバインダークリップを用いて、横からクーボン／接着剤層／クーボンのサンドウィッチ体をしっかりと保ち圧力を接着部分に加えた。

【0108】

この構造体を20分間160℃の強制空気炉に入れてメルトシール材のサンプルを硬化した。熱硬化した構造体を引っ張り試験器に入れてジョーを50 mm／分で引き離した。

【0109】

最大力をN／mm²で記録した。この試験を4回繰り返し、結果を平均した。

【0110】

この試験は熱硬化後の接着剤の靱性と強度を示す。

【0111】

破断点伸び

ISO1184D638に従い、1mmの厚さの熱硬化性接着剤層あるいはフィルムに対して標準引張強さ手法を行った。実施例に記載のように熱硬化性接着剤の層を調製し、20分間160℃の強制空気炉で熱硬化した。このサンプルを冷却し、試験に先立ち少なくとも24時間老化させた。

【0112】

この試験は熱硬化性接着剤層の強度を示す。

【0113】

実施例1～7および比較例C1～C2

パッチおよび継ぎ目シール用の粘着性熱硬化性接着剤層の細片を次の手法によって調製した。

【0114】

N-ビニルカプロラクタムモノマーを換気付き強制空気オープンで溶融しn-ブチルアクリレートモノマーに溶解した（溶液A）。ヒドロキシフェノキシプロピルアクリレートが存在する時はそれをn-ブチルアクリレートとN-ビニルカプロラクタムモノマーに溶液Aの一部として加えた。

【0115】

その後エポキシ化合物、ポリ酢酸ビニル、コア-シェルポリマーおよび三水酸化アルミニウムを溶液Aに加え混合した。

【0116】

アクリレート成分の光重合用の光開始剤をエポキシ成分（熱活性化性硬化剤と促進剤を含有する）のための熱活性化性硬化系および抗酸化剤と共に加えた。その結果得られた調合物を1,500rpmで10分間高剪断力のもとで混合した。

【0117】

実施例1～7および比較例C1～C2で用いた材料の化学的組成を表1に示す。

【0118】

試験用に、得られた粘性の混合物を脱気し、透明な接着剤をはじく性質のリリースライナー（シリコーン被覆ポリエチレンテレフタレートフィルム）にナイフコーターを用いて1mmの厚みに塗布した。第二の透明なリリースライナー（シリコーン被覆ポリエチレンテレフタレートフィルム）を塗布層の上にラミネートした。2つの透明なリリースライナー間の重合体層を両面の透明リリースライナーをそれぞれ通した中圧水銀ランプの放射エネルギーを利用して重合した。

【0119】

重合ステップで利用された全エネルギー：上下のリリースライナーを通ったエネルギーが 380 mJ/cm^2 であるので、全体で 760 mJ/cm^2 の放射エネルギーとなった。上に記述した試験方法に従って測定された熱硬化性接着剤の前駆体の物性、熱硬化性接着剤の物性、および熱硬化した接着剤の物性をそれぞれ表2に要約する。

【0120】**【表1】**

実施例	1	2	3	4	5	6	7	C1	C2
n-ブチル アクリレート	34.13	33.66	34.61	33.21	32.76	31.51	33.66	35.10	36.13
N-ビニル カプロラクタム	7.49	7.39	7.60	7.30	7.20	6.91	7.39	7.71	7.93
ヒドロキシ PhPA	2.77	2.74	0	2.70	2.66	2.56	4.10	2.85	0
D. E. R. 331	24.14	23.81	24.48	23.49	23.17	22.28	23.81	24.83	25.56
D. E. R. 671	9.57	9.44	9.70	9.30	9.19	8.83	9.44	9.84	10.13
UW-1	9.58	9.45	9.71	9.31	9.20	8.84	9.45	9.85	10.14
445006	7.08	6.98	7.17	6.88	6.79	6.53	6.98	7.27	7.50
三水酸化 アルミニウム	2.77	4.10	4.22	5.40	6.66	10.25	2.74	0	0
イルガキュア 651	0.10	0.10	0.11	0.10	0.10	0.10	0.10	0.11	0.11
イルガノックス 1010	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
DICY	1.79	1.76	1.81	1.74	1.71	1.65	1.76	1.84	1.89
2MZ-A-S	0.54	0.53	0.55	0.53	0.52	0.50	0.53	0.56	0.57

【0121】

UW-1：ポリ酢酸ビニル、軟化点107～112度、分子量150,000
(ミュンヘン、ヴァッカー・ヘミー社よりフィナパスUW-1として市販されている。)

ヒドロキシPhPA：ヒドロキシフェノキシプロピルアクリレート、フランス、クレイ・ヴァリー社よりCN131として市販されている。

445006：シリコーンコアとポリメチルメタクリレートのシェルを持つコア/シェル型ポリマー、粒径 $<30\mu\text{m}$ 、Tg（転移点2つ） -110°C および 120°C 。（ミュンヘン、ヴァッカー・ヘミー社よりモディファイア-445006として市販されている。）

DER331：ビスフェノールAベースのエポキシ樹脂、エポキシ当量約185、室温にて液体（ダウケミカルよりDER331として市販されている。）

DER671：ビスフェノールAベースのエポキシ樹脂、エポキシ当量約50

0、室温にて固体（ダウケミカルよりDER671として市販されている。）

三水酸化アルミニウム：米国、アルコア社からスペースライトS11として市販されている。

イルガキュア 651：スイスのチバガイギー社からイルガキュア651の商標で市販されている光開始剤。

イルガノックス1010：チバガイギー社からイルガノックス1010として市販されている酸化防止剤。

DICY：ジシアンジアミドエポキシ硬化剤（エアプロダクツ社からアミキュアCG1200として市販されている）。

2MZ-A-S：エアプロダクツ社からキュアゾル2M/Z-アジンとして市販されている、イミダゾール誘導体エポキシ硬化促進剤。

【0122】

【表2】

実施例	1	2	3	4	5	6	7	C1	C2
光重合、熱硬化なし									
粘度 (cps)	1440	1600	1660	1660	1750	2000	1450	1300	1440
光重合あり、熱硬化なし									
90度引き剥がし粘着力 (N/1.27cm)	30	28	13	26	27	28	31	40	29
メルトフロー (%)	0	0	0	0	0	0	0	0	12
シールテスト (+/-)	+	+	+	+	+	-	-	+	+
引っ張り強さ (N/mm ²)	1.2	1.1	0.9	1.2	1.2	0.7	1.4	1.2	0.9
オーバーラップ剪断強さ (N/mm ²)	0.82	0.81	0.52	0.71	0.83	0.43	0.99	0.79	0.49
光重合、熱硬化あり									
90度引き剥がし粘着力 (埋め込みスクリーン) (N/1.27cm)	34	40	37	47	58	70	52	27	21
膨張係数 (Z) ($\mu\text{mm}^{-1}\text{K}^{-1}$)	0.57	0.6	—	—	0.8	1.1	—	0.56	0.8
耐久性 (+/-)	-	-	-	+	+	+	+	-	-
オーバーラップ剪断強さ (N/mm ²)	5.4	5.0	2.4	4.5	4.4	2.0	5.0	4.7	2.1
破断伸び (%)	58	38	15	112	109	69	156	12	4

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 98/12180

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C09J163/00 C09J167/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Week 9135 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 91-256733 XP002090928 & JP 03 167283 A, 19 July 1991 see abstract	1-4, 10
A	US 4 778 253 A (SIGA NAOHITO ET AL) 18 October 1988 see claims 1-3	1
A	EP 0 620 259 A (MINNESOTA MINING & MFG) 19 October 1994 cited in the application see claim 1	1
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 January 1999

Date of mailing of the international search report

05/02/1999

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.O. Box 5818 Patentkanal
NL - 2280 LV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Niaounakis, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		Int'l Application No. PCT/US 98/12180
Category *	Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 94 21741 A (MINNESOTA MINING & MFG) 29 September 1994 cited in the application see claims 1,4-6	1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int: onal Application No
PCT/US 96/12180

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4778253 A	18-10-1988	JP 61223716 A	04-10-1986
		DE 3602723 A	02-10-1986
EP 0620259 A	19-10-1994	CA 2115888 A	16-10-1994
		JP 6306346 A	01-11-1994
WO 9421741 A	29-09-1994	CA 2157404 A	29-09-1994
		DE 69410999 D	16-07-1998
		EP 0690896 A	10-01-1996
		ES 2117788 T	16-08-1998
		JP 8508216 T	03-09-1996
		CA 2180434 A	03-08-1995
		CN 1139947 A	08-01-1997
		EP 0742814 A	20-11-1996
		JP 9508431 T	26-08-1997
		WO 9520635 A	03-08-1995

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW

Fターム(参考) 4J040 DE022 DF041 EA012 EC001
EC002 ED001 ED002 FA141
FA142 GA05 HA136 HA156
JB01 JB02 JB09 KA13 KA16
LA06 MB03 NA16